

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 24 日 (24.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/111140 A1

(51) 国際特許分類: C08L 21/00, 27/12
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008910
(22) 国際出願日: 2005 年 5 月 16 日 (16.05.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-146196 2004 年 5 月 17 日 (17.05.2004) JP
特願2004-250242 2004 年 8 月 30 日 (30.08.2004) JP

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外(ASAHIINA, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 N S ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 晴久 (MA-SUDA, Haruhisa) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 小野 剛 (ONO, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性重合体組成物

(57) Abstract: Disclosed is a thermoplastic polymer composition which has both excellent heat resistance and excellent chemical resistance while having flexibility and excellent formability. The thermoplastic polymer composition is composed of a fluororesin (A) and a non-fluorine crosslinked rubber (B). The fluororesin (A) is composed of a fluorine-containing ethylenic polymer (a), and the a non-fluorine crosslinked rubber (B) is composed of at least one kind of rubber (b) which is at least partially crosslinked.

(57) 要約: 優れた耐熱性と耐薬品性を兼ね備え、柔軟であり、かつ成形加工性に優れた熱可塑性重合体組成物を提供する。フッ素樹脂 (A) および非フッ素架橋ゴム (B) からなる熱可塑性重合体組成物であって、フッ素樹脂 (A) が、含フッ素エチレン性重合体 (a) からなり、非フッ素架橋ゴム (B) が、少なくとも 1 種のゴム (b) の少なくとも一部を架橋したものである。



WO 2005/111140 A1

明 細 書

熱可塑性重合体組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、特定のフッ素樹脂および特定の架橋ゴムからなる熱可塑性重合体組成物、ならびに該熱可塑性重合体組成物からなる成形品、シート、フィルム、積層構造体または電線ジャケットに関する。

背景技術

- [0002] 架橋ゴムは、優れた耐熱性、耐薬品性、柔軟性を有することから、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品等の分野で多用されている。しかし、架橋ゴムを使用して成形品を製造するには、例えば、(1)未架橋ゴムを架橋剤、受酸剤、充填剤等と共に混練する工程、(2)押出機または射出成形機を用いて成形する工程、(3)プレスまたはオーブンを用いて架橋を行なう工程などの複雑な過程を経るのが一般的であり、成形品を得るためには長時間を必要とする。また、架橋ゴムは、架橋後は溶融しないため、融着等の後加工ができず、リサイクルも不可能であるといった問題点を有している。
- [0003] 上記の問題点を解決するために、ポリプロピレン系樹脂等の熱可塑性樹脂と未架橋の架橋性ゴムとを架橋剤と共に押出機中で溶融混練させながら架橋を行なうという、いわゆる動的架橋技術が開発されている。
- [0004] 動的架橋ゴム(TPV)としては、例えば、ポリプロピレン系樹脂中に架橋したエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)が分散した構造のもの(例えば、特開平06-287368号公報、特開平06-256571号公報および特開平11-228750号公報参照)が広範に研究されており、一部で実用化されている。
- [0005] しかし、上記のポリプロピレン系樹脂と架橋EPDMとからなるTPVは、マトリックスがポリプロピレン系樹脂であることから、ポリプロピレン系樹脂の融点以上では耐熱性がなく、また耐薬品性にも劣っているのが実状である。
- [0006] 耐熱性および耐薬品性に優れたTPVを開発する目的で、例えば、マトリックスとしてポリエステル系樹脂または4-メチルー1-ペンテン系樹脂を使用し、架橋ゴムを

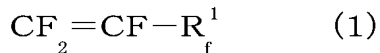
分散させた構造のものが知られている(例えば、特開平10-212392号公報および特開平11-269330号公報参照)。しかしながら、これらのTPVは、ポリプロピレン系樹脂と架橋EPDMからなるTPVと比較して、耐熱性および耐薬品性が幾分向上しているものの、未だ充分ではなく、また柔軟性や力学性能に劣っているという問題点がある。

- [0007] さらに、マトリックスとしてフッ素樹脂を使用して、架橋ゴムとして架橋したフッ素ゴムを分散させた構造のTPVが研究されている(例えば、特開昭61-57641号公報、特開平05-140401号公報および特開平06-228397号公報参照)。このようなTPVはマトリックスのフッ素樹脂に起因する優れた耐熱性および耐薬品性を有するものの、耐寒性に乏しく、柔軟性や圧縮永久歪み等の物性に劣っており、また成形加工性も充分なものではない。

発明の開示

- [0008] 本発明は、優れた耐熱性と耐薬品性を兼ね備え、柔軟であり、かつ成形加工性に優れた熱可塑性重合体組成物を提供することを目的とする。
- [0009] すなわち、本発明は、フッ素樹脂(A)および非フッ素架橋ゴム(B)からなる熱可塑性重合体組成物であって、フッ素樹脂(A)が、含フッ素エチレン性重合体(a)からなり、非フッ素架橋ゴム(B)が、少なくとも1種のゴム(b)の少なくとも一部を架橋したものである熱可塑性重合体組成物に関する。
- [0010] 含フッ素エチレン性重合体(a)の融点が、120～310℃であることが好ましい。
- [0011] ゴム(b)が、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ニトリル系ゴム、シリコーン系ゴム、ウレタン系ゴムおよびエピクロロヒドリン系ゴムからなる群より選ばれる少なくとも一種のゴムであることが好ましい。
- [0012] 架橋ゴム(B)が、フッ素樹脂(A)および架橋剤(C)の存在下、ゴム(b)を動的に架橋処理したゴムであることが好ましい。
- [0013] フッ素樹脂(A)が連続相を形成し、かつ架橋ゴム(B)が分散相を形成する構造であることが好ましい。
- [0014] フッ素樹脂(A)が、テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体であることが好ましい。

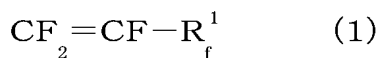
[0015] フッ素樹脂(A)が、テトラフルオロエチレンと下記一般式(1)：



(式中、 R_f^1 は、 $-\text{CF}_3$ および／または $-\text{OR}_f^2$ を表す。 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物の共重合体であることが好ましい。

[0016] テトラフルオロエチレンと前記一般式(1)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物の共重合体の融点が120～245℃であることが好ましい。

[0017] フッ素樹脂(A)が、テトラフルオロエチレン単位19～90モル%、エチレン単位9～80モル%、および下記一般式(1)：



(式中、 R_f^1 は、 $-\text{CF}_3$ および／または $-\text{OR}_f^2$ を表す。 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物単位1～72モル%からなる共重合体であることが好ましい。

[0018] フッ素樹脂(A)が、ポリフッ化ビニリデンであることが好ましい。

[0019] ゴム(b)が、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンープロピレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルーブタジエンゴム、ジメチルシリコーンゴム、ビニルメチルシリコーンゴムおよびスチレンージエンースチレンブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0020] 架橋剤(C)が、有機過酸化物、アミン化合物、ヒドロキシ化合物、フェノール樹脂系化合物、硫黄系化合物、ビスマレイミド系化合物、およびキノイド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0021] ゴム(b)が、分子内に架橋性官能基を少なくとも1個有し、かつ架橋剤(C)が前記官能基と反応し得る2官能性以上の化合物であることが好ましい。

[0022] 前記熱可塑性重合体組成物は、さらに難燃剤を含有することが好ましい。

[0023] また、本発明は、前記熱可塑性重合体組成物からなる成形品、シート、フィルム、電線ジャケットまたは該電線ジャケットを備えたLANケーブルに関する。

[0024] さらに、本発明は、前記熱可塑性重合体組成物からなる層を有する積層構造体に

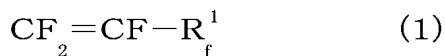
関する。

発明を実施するための最良の形態

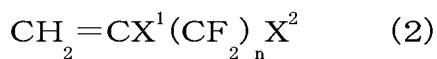
[0025] 本発明は、フッ素樹脂(A)および非フッ素架橋ゴム(B)からなる熱可塑性重合体組成物であって、フッ素樹脂(A)が、含フッ素エチレン性重合体(a)からなり、非フッ素架橋ゴム(B)が、少なくとも1種のゴム(b)の少なくとも一部を架橋したものである熱可塑性重合体組成物に関する。

[0026] フッ素樹脂(A)の融点は、120～310℃であることが好ましく、150～290℃であることがより好ましく、170～250℃であることがさらに好ましい。フッ素樹脂(A)の融点が、120℃未満であると、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性が低下する傾向があり、310℃を超えると、フッ素樹脂(A)と架橋剤(C)の存在下、ゴム(b)を溶融条件下にて動的に架橋する場合、フッ素樹脂(A)の融点以上に溶融温度を設定する必要があるが、その際にゴム(b)が熱劣化する傾向がある。

[0027] フッ素樹脂(A)としては、特に限定されるものではなく、少なくとも1種の含フッ素エチレン性重合体(a)を含む重合体であればよい。含フッ素エチレン性重合体(a)を構成するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、テトラフルオロエチレン、一般式(1)：



(式中、 R_f^1 は、 $-\text{CF}_3$ および／または $-\text{OR}_f^2$ を表す。 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物などのパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、三フッ化塩化エチレン、一般式(2)：



(式中、 X^1 は、水素原子またはフッ素原子を表し、 X^2 は、水素原子、フッ素原子または塩素原子を表し、nは、1～10の整数を表す。)などのフルオロオレフィンなどをあげることができる。

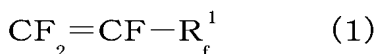
[0028] また、含フッ素エチレン性重合体(a)を構成するエチレン性不飽和化合物としては、上記フルオロオレフィン、パーフルオロオレフィン以外の非フッ素エチレン性不飽和

化合物もあげることができる。非フッ素エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、またはアルキルビニルエーテル類などをあげることができる。ここで、アルキルビニルエーテルは、炭素数1～5のアルキル基を有するアルキルビニルエーテルをいう。

[0029] これらの中でも、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性と耐油性が優れ、かつ成形加工性が容易になる点から、テトラフルオロエチレンとエチレンからなる含フッ素エチレン性重合体(a)であることが好ましく、テトラフルオロエチレン単位20～80モル%とエチレン単位80～20モル%からなる含フッ素エチレン性重合体(a)であることがより好ましい。また、テトラフルオロエチレンおよびエチレンからなる含フッ素エチレン性重合体(a)は、第3成分を含有していてもよく、第3成分としては、2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)などをあげることができる。

[0030] 第3成分の含有量は、含フッ素エチレン性重合体(a)に対して0.1～3モル%であることが好ましい。

[0031] また、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性、耐油性、難燃性が優れ、かつ成形加工性が容易になる点から、テトラフルオロエチレンと一般式(1):



(式中、 R_f^1 は、 $-\text{CF}_3$ および/または $-\text{OR}_f^2$ を表す。 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物からなる含フッ素エチレン性重合体(a)であることが好ましい。

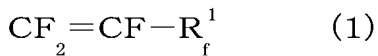
[0032] 具体的には、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}_f^2$ 、テトラフルオロプロピレン/ヘキサフルオロプロピレン/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}_f^2$ などの組み合わせをあげることができる。 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}_f^2$ としては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)等のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)があげられる。

[0033] また、テトラフルオロエチレンおよび一般式(1)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物からなる含フッ素エチレン性重合体(a)は、その他の第3成分を含有し

ていてもよい。

[0034] 得られる熱可塑性重合体組成物の成形加工性が容易になる点から、特に、このようなテトラフルオロエチレンと前記一般式(1)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物の共重合体の場合、融点は120～245℃であることが好ましく、該融点は、テトラフルオロエチレンと上記一般式(1)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物との共重合比率によって設定することができる。

[0035] また、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性と耐油性が優れ、かつ成形加工性が容易になる点から、テトラフルオロエチレン、エチレンおよび一般式(1)：



(式中、 R_f^1 は、 $-\text{CF}_3$ および／または $-\text{OR}_f^2$ を表す。 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物からなる含フッ素エチレン性重合体(a)であることが好ましく、テトラフルオロエチレン単位19～90モル%、エチレン単位9～80モル%、および一般式(1)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物単位1～72モル%からなる含フッ素エチレン性重合体(a)であることがより好ましく、さらに好ましくはテトラフルオロエチレン単位20～70モル%、エチレン単位20～60モル%、および一般式(1)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物単位1～60モル%からなる含フッ素エチレン性重合体(a)である。

[0036] また、テトラフルオロエチレン、エチレンおよび一般式(1)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物からなる含フッ素エチレン性重合体(a)は、追加成分を含有していてもよく、追加成分としては、2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)などをあげることができる。

[0037] 追加成分の含有量は、含フッ素エチレン性重合体(a)に対して0.1～3モル%であることが好ましい。

[0038] さらに、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性と耐油性が優れ、かつ成形加工性が容易になる点から、含フッ素エチレン性重合体(a)が、ポリフッ化ビニリデンであることが好ましい。

[0039] 非フッ素架橋ゴム(B)とは、少なくとも1種のゴム(b)の少なくとも一部が架橋したも

のであり、かつ、架橋ゴム中に、フッ素原子を含まないものである。また、非フッ素非シリコーンゴムであることが好ましい。ここで、非フッ素非シリコーン架橋ゴムとは、少なくとも1種のゴム(b)の少なくとも一部が架橋したものであり、かつ、架橋ゴム中に、フッ素原子、およびケイ素と酸素原子からなるシリコーン骨格を含まないものである。

[0040] ゴム(b)としては、特に限定されるものではないが、例えば、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ニトリル系ゴム、シリコーン系ゴム、ウレタン系ゴムおよびエピクロロヒドリン系ゴムからなる群より選ばれる少なくとも一種のゴムであることが、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性および耐油性が優れる点から好ましい。

[0041] オレフィン系ゴムとしては、ジエン系ゴム、ブチル系ゴム、エチレン系ゴムなどをあげることができる。

[0042] ジエン系ゴムとしては、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、スチレンージエンスチレンブロック共重合体などのスチレンージエン系ゴムなどをあげることができる。ここで、スチレンージエン系ゴムとしては、これらの水素添加物または酸変性物なども含まれる。

[0043] ブチル系ゴムとしては、ブチルゴム、塩素化ブチルゴムまたは臭素化ブチルゴムなどのハロゲン化ブチルゴムなどをあげることができる。

[0044] エチレン系ゴムとしては、エチレンープロピレンゴム(EPM)、エチレンープロピレンージエンゴム(EPDM)、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどをあげることができる。

[0045] アクリル系ゴムとしては、アクリルゴム、エチレンアクリルゴムなどをあげることができ、ニトリル系ゴムとしては、アクリロニトリルーブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルーブタジエンゴムなどをあげることができ、シリコーン系ゴムとしては、ジメチルシリコーンゴム、ビニルメチルシリコーンゴム、フェニルメチルシリコーンゴム、フェニルビニルメチルシリコーンゴム、フルオロシリコーンゴムなどをあげることができ、ウレタン系ゴムとしては、ポリエステルウレタンゴム、ポリエーテルウレタンゴムなどをあげることができる。

[0046] これらの中でも、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性および耐油性がより優れる点で、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンープロピレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、水素化アクリロニトリル

ーブタジエンゴム、ジメチルシリコンゴム、ビニルメチルシリコンゴムおよびスチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0047] 架橋ゴム(B)は、少なくともその一部が架橋されていることが必要である。

[0048] ゴム(b)の配合量としては、フッ素樹脂(A)100重量部に対して、10～1000重量部であることが好ましく、50～900重量部であることがより好ましく、100～800重量部であることがさらに好ましい。

[0049] ゴム(b)が、10重量部未満であると、得られる熱可塑性重合体組成物の柔軟性が低下する傾向があり、1000重量部をこえると、得られる熱可塑性重合体組成物の成形加工性が低下する傾向がある。

[0050] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、フッ素樹脂(A)に予め架橋を施した非フッ素架橋ゴム(B)を熔融混練等の手法で複合する製造法や、フッ素樹脂(A)および架橋剤(C)の存在下にて、ゴム(b)を熔融条件下で動的に架橋処理して複合する製造法により得ることができる。

[0051] ここで、動的に架橋処理するとは、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、押出機等を使用して、ゴム(b)を熔融混練と同時に動的に架橋させることをいう。これらの中でも、高剪断力を加えることができる点で、二軸押出機等の押出機であることが好ましい。動的に架橋処理することで、フッ素樹脂(A)と架橋ゴム(B)の相構造および架橋ゴムの分散とを制御することができる。

[0052] 架橋剤(C)としては、有機過酸化化物、アミン化合物、ヒドロキシ化合物、フェノール樹脂系化合物、硫黄系化合物、ビスマレイミド系化合物、およびキノイド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0053] 有機過酸化化物としては、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイドがあげられる。

[0054] また、アミン化合物としては、カルバミン酸6-アミノヘキシル($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_6\text{N}_2\text{H}_2$)、1, 4-ブタンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサンなどをあげることができる。

- [0055] また、必要に応じて、架橋剤(C)と共に、架橋助剤を使用することができる。
- [0056] 架橋剤(C)は、架橋するゴム(b)の種類や熔融混練条件に応じて、適宜選択することができる。
- [0057] さらに、ゴム(b)は、分子内に少なくとも1個以上の架橋性官能基を有することが好ましく、この場合、架橋剤(C)としては、該架橋性官能基と反応し得る2官能性以上の化合物を使用することが好ましい。
- [0058] ゴム(b)が有することができる架橋性官能基としては、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、無水カルボキシル基、塩素、臭素などをあげることができる。
- [0059] さらに、架橋剤(C)としては、例えば、ゴム(b)が有する架橋性官能基が無水カルボキシル基の場合にはアミノ化合物を使用することができ、またゴム(b)が有する架橋性官能基が水酸基の場合にはイソシアネート化合物や無水カルボキシル基を含有する化合物を使用することができる。
- [0060] 架橋剤(C)の配合量としては、ゴム(b)100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、0.2～8重量部であることがより好ましい。架橋剤(C)が、0.1重量部未満であると、ゴム(b)の架橋が十分に進行せず、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性および耐油性が低下する傾向があり、10重量部をこえると、得られる熱可塑性重合体組成物の成形加工性が低下する傾向がある。
- [0061] 熔融条件下とは、フッ素樹脂(A)およびゴム(b)が熔融する温度下を意味する。熔融する温度は、それぞれフッ素樹脂(A)およびゴム(b)のガラス転移温度および／または融点により異なるが、120～330℃であることが好ましく、130～320℃であることがより好ましい。温度が、120℃未満であると、フッ素樹脂(A)とゴム(b)の間の分散が粗大化する傾向があり、330℃をこえると、ゴム(b)が熱劣化する傾向がある。
- [0062] 得られた熱可塑性重合体組成物は、フッ素樹脂(A)が連続相を形成しかつ架橋ゴム(B)が分散相を形成する構造、またはフッ素樹脂(A)と架橋ゴム(B)が共連続を形成する構造を有することができるが、その中でも、フッ素樹脂(A)が連続相を形成しかつ架橋ゴム(B)が分散相を形成する構造を有することが好ましい。
- [0063] ゴム(b)が、分散当初マトリックスを形成していた場合でも、架橋反応の進行に伴い、ゴム(b)が架橋ゴム(B)となることで熔融粘度が上昇し、架橋ゴム(B)が分散相にな

る、またはフッ素樹脂(A)との共連続相を形成するものである。

[0064] このような構造を形成すると、本発明の熱可塑性重合体組成物は、優れた耐熱性および耐油性を示すと共に、良好な成形加工性を有することとなる。その際、架橋ゴム(B)の平均分散粒子径は、0.01~20 μm であることが好ましく、0.1~10 μm であることがより好ましい。

[0065] また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、その好ましい形態であるフッ素樹脂(A)が連続相を形成し、かつ架橋ゴム(B)が分散相を形成する構造の一部に、フッ素樹脂(A)と架橋ゴム(B)との共連続構造を含んでいても良い。

[0066] また、本発明の熱可塑性重合体組成物に、さらに難燃剤を含んでいる場合には、優れた難燃性を示す。この場合、難燃剤としては、特に限定されず、一般的に用いられるものを任意に用いればよい。例えば、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物;リン酸系難燃剤;臭素系難燃剤、塩素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤等があげられるが、金属水酸化物およびリン酸系難燃剤が好ましい。また、三酸化アンチモンやホウ酸亜鉛等の難燃助剤;酸化モリブデン等の発煙防止剤等を併用してもよい。

[0067] 上記難燃剤の配合量としては、フッ素樹脂(A)と非フッ素架橋ゴム(B)の合計100重量部に対して、1~100重量部であることが好ましい。1重量部未満であると、難燃剤を添加することによる難燃効果が特にみられず、100重量部を超えると、成形性や柔軟性に劣る傾向がある。

[0068] 上記難燃助剤の配合量としては、フッ素樹脂(A)と非フッ素架橋ゴム(B)の合計100重量部に対して、1~70重量部であることが好ましく、5~50重量部であることがより好ましい。1重量部未満であると、難燃助剤を添加することによる難燃効果が特にみられず、70質量部を超えると、成形性や得られる成形体の柔軟性に劣る傾向がある。

[0069] また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンなどの他の重合体、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウムなどの無機充填材、顔料、滑剤、光安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、発泡剤、香料、

オイル、柔軟化剤などを、本発明の効果に影響を及ぼさない範囲で添加することができる。

[0070] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、一般の成形加工方法や成形加工装置などを用いて成形加工することができる。成形加工方法としては、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形などの任意の方法を採用することができ、本発明の熱可塑性重合体組成物は、使用目的に応じて任意の形状の成形体に成形される。

[0071] さらに、本発明には、本発明の熱可塑性重合体組成物を使用して得られたシートまたはフィルム、電線ジャケットの成形体を包含し、また本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層および他の材料からなる層を有する積層構造体を包含するものである。

[0072] 上記電線ジャケットとは、一般に、コンピューター等の電子機器用ワイヤーやケーブルにおいて、難燃性付与、機械的損傷の防止等のためのもので、銅線およびその被覆材を納めるチューブ状体である。その成形法としては、特に限定されず、例えば、クロスヘッドおよび単軸押出機にて押出成形する方法等、公知の方法があげられる。

[0073] 電線ジャケットは、上述の構成からなるものであるもので、成形性、柔軟性がよく、特に優れた耐熱性を示し、従来よりも高い難燃性が要求されるLCC (Limited Combustible Cable) 用ジャケットとしても好適に用いることができる。本発明の電線ジャケットは、用途等に応じ、適宜厚さを設定することができるが、通常、0.2～1.0mmの範囲の厚さを有する。本発明の電線ジャケットは、上記範囲の厚さを有するものであるもので、特に柔軟性に優れている。

[0074] 本発明の電線ジャケットは、本発明の熱可塑性重合体組成物を用いて成形したものであり、難燃性、柔軟性等に優れている。

[0075] 本発明の電線ジャケットは、特に限定されないが、例えば、電子機器配線用電線、電気機器用600V絶縁電線、LANケーブル等の通信ケーブル等に用いることができる。上記LANケーブルとは、LANに用いるケーブルのことである。

[0076] 本発明の電線ジャケットを備えたことを特徴とするLANに用いるケーブルもまた、本発明の1つである。LANに用いるケーブルとしては、プレナムケーブル等があげられ、また、上述のLCCが好適である。

[0077] 本発明のLANに用いるケーブルは、適宜厚さを設定することができるが、通常、0.2～1.0mmに成形したものである。本発明のLANに用いるケーブルは、本発明の電線ジャケットを備えたものであるので、難燃性、柔軟性等に優れている。

[0078] 本発明の熱可塑性重合体組成物、および該組成物からなる成形品、シート、フィルムは、自動車部品、機械部品、電気電子部品、OA部品、日用品、建材、雑貨等として用いることができ、積層構造体は、食品容器、燃料容器、チューブ、ホース等として用いることができる。

実施例

[0079] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0080] <硬度>

実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、該ペレットを熱プレス機により250℃、10MPaの条件下で圧縮成形し、厚さ2mmのシート状試験片を作製し、これらを用いてJIS-K6301に準じてA硬度を測定した。

[0081] <引張破断強度および引張破断伸び>

実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、該ペレットを熱プレス機により250℃、10MPaの条件下で圧縮成形し、厚さ2mmのシート状試験片を作製し、それから厚み2mm、幅5mmのダンベル状試験片を打ち抜いた。得られたダンベル状試験片を用いて、オートグラフ((株)島津製作所製)を使用して、JIS-K6301に準じて、50mm/分の条件下で、23℃における引張破断強度および引張破断伸び、140℃における引張破断強度を測定した。

[0082] <圧縮永久歪み>

実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、射出成形機を使用して、シリンダー温度250℃にて、直径29.0mm、厚さ12.7mmの直円柱状の成形品を作製し、JIS-K6301に準じて、温度120℃、圧縮変形量25%の条件下に22時間放置した後の圧縮永久歪みを測定した。

[0083] <耐薬品性>

実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、そのペレッ

トを熱プレス機により250℃、10MPaの条件下で圧縮成形し、厚さ2mmのシート状試験片を作製し、それから厚み2mm、幅5mmのダンベル状試験片を打ち抜いた。得られたダンベル状試験片を、JIS3号油に浸漬し、100℃で70時間放置した。その後、ダンベル状試験片を取り出し、オートグラフ((株)島津製作所製)を使用して、JIS-K6301に準じて、50mm/分の条件下で、23℃における引張破断強度を測定し、浸漬前の引張破断強度に対する変化割合を算出した。

[0084] <難燃性>

実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、そのペレットを熱プレス機により250℃、10MPaの条件下で圧縮成形し、厚さ2mmのシート状試験片を作製し、それから厚み2mm、縦50mm、横50mmのシート状試験片を切り出した。得られたシート状試験片を用いて、コーンカロリーメーター((株)東洋精機製作所製))を使用して燃焼試験を行い、発熱率および発煙率を求めた。

[0085] 実施例および比較例では、下記の含フッ素エチレン性重合体(a-1)、含フッ素エチレン性重合体(a-2)、ゴム(b-1)、ゴム(b-2)、ゴム(b-3)、ゴム(b-4)、架橋剤(C-1)、架橋剤(C-2)、難燃剤(D)および難燃助剤(E)を使用した。

[0086] <含フッ素エチレン性重合体(a-1)>

テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(融点220℃;ダイキン工業(株)製「ネオフロンETFE EP-620」)

[0087] <含フッ素エチレン性重合体(a-2)>

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの重量比=75/25;融点192℃)

[0088] <ゴム(b-1)>

水素添加されたスチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体の無水マレイン酸変性物(旭化成(株)製「タフテックM1943」)

[0089] <ゴム(b-2)>

エチレン-プロピレンゴム(JSR(株)製「EP57P」)

[0090] <ゴム(b-3)>

架橋シリコンゴムパウダー(東レ・ダウコーニング(株)製「E-600」)

[0091] <ゴム(b-4)>

未加硫のシリコーンゴム(東レ・ダウコーニング(株)製「SH851U」)

[0092] <架橋剤(C-1)>

カルバミン酸6-アミノヘキシル(ダイキン工業(株)製「V-1」)

[0093] <架橋剤(C-2)>

2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(日本油脂株式会社製「パーヘキシン25B」)

[0094] <難燃剤(D)>

臭素系難燃剤(帝人化成(株)製「ファイヤーガード7500」)

[0095] <難燃助剤(E)>

三酸化アンチモン(日本精鉱(株)製「PATOX-M」)

[0096] 実施例1~3

上記した含フッ素エチレン性重合体(a-1)、ゴム(b-1)および架橋剤(C-1)を、表1に示す割合で予備混合した後、二軸押出機に供給して、シリンダー温度260℃およびスクリー回転数100rpmの条件下に熔融混練し、熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。

[0097] 実施例4~6

上記した含フッ素エチレン性重合体(a-1)、ゴム(b-2)および架橋剤(C-2)を、表1に示す割合で予備混合した後、二軸押出機に供給して、シリンダー温度260℃およびスクリー回転数100rpmの条件下に熔融混練し、熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。

[0098] 実施例1~6で得られた熱可塑性重合体組成物は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製)によるモルフォロジー観察により、フッ素樹脂(A)が連続相を形成しかつ架橋ゴム(B)が分散相を形成する構造を有することがわかった。

[0099] 得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法で硬度、引張破断強度、引張破断伸び、および圧縮永久歪みの測定、ならびに耐薬品性の評価を行なった結果を表1に示す。

[0100] 比較例1

架橋剤(C-1)を配合しなかった以外は、実施例3と同様にして熱可塑性重合体組成物のペレットを製造した。

[0101] 比較例2

架橋剤(C-2)を配合しなかった以外は、実施例6と同様にして熱可塑性重合体組成物のペレットを製造した。

[0102] 比較例1または2で得られた熱可塑性重合体組成物は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製)によるモルフォロジー観察により、ゴム(b)が連続相を形成し、フッ素樹脂(A)が分散相を形成する構造を有していることがわかった。

[0103] 得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法で硬度、引張破断強度、引張破断伸び、および圧縮永久歪みの測定、ならびに耐薬品性の評価を行なった結果を表1に示す。

[0104] 比較例3

ポリプロピレン((株)グランドポリマー製J106W)30重量部、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(JSR(株)製EPDM EP21)70重量部、架橋剤(日本油脂(株)製パークミルD)0.5重量部を予備混合した後、プラストミル混練装置を使用して、230℃、50rpmの条件で10分間溶融混練を行い、ポリプロピレンと架橋EPDMからなる動的架橋ゴム(TPV-1)を合成した。

[0105] 得られた熱可塑性重合体組成物は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製)によるモルフォロジー観察により、ポリプロピレンが連続相を形成し、架橋したエチレン-プロピレン-ジエンゴムが分散相を形成する構造を有していることが分かった。

[0106] 得られた動的架橋ゴム(TPV-1)単独のペレットを用いて、上記した方法で硬度、引張破断強度、引張破断伸び、および圧縮永久歪みの測定、ならびに耐薬品性の評価を行なった結果を表1に示す。

[0107] [表1]

表 1

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6		1	2	3
含フッ素エチレン性重合体(a)	50	40	30	50	40	30		30	30	
ゴム(b-1)	50	60	70					70		
ゴム(b-2)				50	60	70			70	
架橋剤(C-1)	0.12	0.15	0.20							
架橋剤(C-2)				0.10	0.12	0.14				
動的架橋ゴム (TPV-1)										100
硬度	99	92	84	90	85	78		79	73	78
引張破断強度(MPa) 23℃	19	15	12	20	14	12		7	9	10
引張り破断伸び(%) 23℃	93	125	140	102	137	156		255	234	155
引張破断強度(MPa) 140℃	12	10	8	13	10	8		0	6	3
圧縮永久歪み(%)	67	54	45	53	46	37		100	40	48
耐薬品性(%)	68	51	38	73	60	47		0	29	3
評価結果										
配合量(重量部)										

[0108] 実施例7～10

上記した含フッ素エチレン性重合体(a-2)、ゴム(b-3)、難燃剤(D)および難燃

助剤(E)を、表2に示す割合で予備混合した後、二軸押出機に供給して、シリンダー温度250℃およびスクリー回転数100rpmの条件下に熔融混練し、熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。

[0109] 実施例7～9で得られた熱可塑性重合体組成物は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製)によるモルフォロジー観察により、フッ素樹脂(A)が連続相を形成しかつ架橋ゴム(B)が分散相を形成する構造を有することがわかった。

[0110] 得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法で引張破断強度、引張破断伸びおよび難燃性の評価を行なった結果を表2に示す。

[0111] 比較例4および5

上記した含フッ素エチレン性重合体(a-2)、ゴム(b-4)、難燃剤(D)および難燃助剤(E)を、架橋剤を配合せずに、表2に示す割合で予備混合した後、二軸押出機に供給して、シリンダー温度250℃およびスクリー回転数100rpmの条件下に熔融混練し、熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。

[0112] 比較例4および5で得られた熱可塑性重合体組成物は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製)によるモルフォロジー観察により、フッ素樹脂(A)が連続相を形成しかつ未架橋のゴム(b-4)が分散相を形成する構造を有することがわかった。

[0113] 得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法で引張破断強度、引張破断伸びおよび難燃性の評価を行なった結果を表2に示す。

[0114] [表2]

表 2

		実施例				比較例	
		7	8	9	10	4	5
配合量 (重量部)	含フッ素エチレン性重合体(a-2)	90	80	90	80	90	
	ゴム(b-3)	10	20	10	20		
	ゴム(b-4)					10	20
	難燃剤(D)			10	10	10	10
	難燃助剤(E)			5	5	5	5
評価結果	引張破断強度(MPa)23℃	21	15	19	14	12	10
	引張り破断伸び(%)23℃	312	256	286	238	112	101
	発熱率(kW/m)	—	—	37	48	46	53
	発煙率(l/sec)	—	—	3.1	3.8	3.7	4.2

産業上の利用可能性

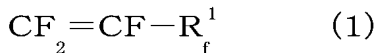
[0115] 本発明の熱可塑性重合体組成物は、含フッ素エチレン性重合体中に架橋ゴム粒子が分散しているため、優れた耐熱性と耐薬品性を兼ね備え、柔軟であり、かつ成形加工性に優れている組成物である。

請求の範囲

- [1] フッ素樹脂(A)および非フッ素架橋ゴム(B)からなる熱可塑性重合体組成物であつて、
フッ素樹脂(A)が、含フッ素エチレン性重合体(a)からなり、非フッ素架橋ゴム(B)が、少なくとも1種のゴム(b)の少なくとも一部を架橋したものである熱可塑性重合体組成物。
- [2] 含フッ素エチレン性重合体(a)の融点が、120～310℃である請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物。
- [3] ゴム(b)が、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ニトリル系ゴム、シリコーン系ゴム、ウレタン系ゴムおよびエピクロロヒドリン系ゴムからなる群より選ばれる少なくとも一種のゴムである請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性重合体組成物。
- [4] 架橋ゴム(B)が、フッ素樹脂(A)および架橋剤(C)の存在下、ゴム(b)を動的に架橋処理したゴムである請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [5] フッ素樹脂(A)が連続相を形成し、かつ架橋ゴム(B)が分散相を形成する構造である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [6] フッ素樹脂(A)が、テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [7] フッ素樹脂(A)が、テトラフルオロエチレンと下記一般式(1):

$$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f^1 \quad (1)$$
(式中、 R_f^1 は、 $-\text{CF}_3$ および／または $-\text{OR}_f^2$ を表す。 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物の共重合体である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
。
- [8] テトラフルオロエチレンと前記一般式(1)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物の共重合体の融点が120～245℃である請求の範囲第7項記載の熱可塑性重合体組成物。
- [9] フッ素樹脂(A)が、テトラフルオロエチレン単位19～90モル%、エチレン単位9～

80モル%、および下記一般式(1)：



(式中、 R_f^1 は、 $-\text{CF}_3$ および／または $-\text{OR}_f^2$ を表す。 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物単位1～72モル%からなる共重合体である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

- [10] フッ素樹脂(A)が、ポリフッ化ビニリデンである請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [11] ゴム(b)が、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンープロピレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルーブタジエンゴム、ジメチルシリコンゴム、ビニルメチルシリコンゴムおよびスチレンージエンースチレンブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [12] 架橋剤(C)が、有機過酸化物、アミン化合物、ヒドロキシ化合物、フェノール樹脂系化合物、硫黄系化合物、ビスマレイミド系化合物、およびキノイド系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第4項～第11項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [13] ゴム(b)が、分子内に架橋性官能基を少なくとも1個有し、かつ架橋剤(C)が前記官能基と反応し得る2官能性以上の化合物である請求の範囲第4項～第12項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [14] さらに、難燃剤を含む請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。
- [15] 請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物からなる成形品。
- [16] 請求項1～14のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物からなるシート。
- [17] 請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物からなるフィルム。
- [18] 請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物からなる

層を有する積層構造体。

- [19] 請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物からなる電線ジャケット。
- [20] 請求の範囲第19項記載の電線ジャケットを備えたことを特徴とするLANケーブル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08L21/00, 27/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C08L7/00-7/02, C08L9/00-9/10, C08L11/00-11/02, C08L13/00-13/02, C08L15/00-15/02, C08L19/00-19/02, C08L21/00-21/02, C08L27/00-27/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 49-133442 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 December, 1974 (21.12.74), Claims; page 2, lower left column to page 3, lower left column; page 4, lower left column & US 3864433 A	1-9, 11-15 16-20
X Y	JP 54-50550 A (Yoshiro NAKAMURA, Sankyo Kasei Kabushiki Kaisha), 20 April, 1979 (20.04.79), Claims; page 2, upper right column (Family: none)	1-5, 11, 13-15 16-20
X Y	JP 5-287125 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 November, 1993 (02.11.93), Claims; Par. Nos. [0007], [0010], [0011] (Family: none)	1-5, 11-15 16-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 June, 2005 (30.06.05)		Date of mailing of the international search report 19 July, 2005 (19.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008910

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-117478 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 14 May, 1993 (14.05.93), Claims; Par. Nos. [0009] to [0011], [0016] (Family: none)	1-8, 10-15 16-20
A	WO 2001/023470 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 05 April, 2001 (05.04.01), Claims & EP 1243617 A1 & US 2004/0147676 A1	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L21/00, 27/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L7/00-7/02, C08L9/00-9/10, C08L11/00-11/02, C08L13/00-13/02, C08L15/00-15/02, C08L19/00-19/02, C08L21/00-21/02, C08L27/00-27/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 49-133442 A (住友化学工業株式会社) 1974. 12. 21, 特許請求の 範囲、第2頁左下欄-第3頁左下欄、第4頁左下欄 & US 3864433 A	1-9, 11-15 16-20
X Y	JP 54-50550 A (中村儀郎、三協化成株式会社) 1979. 04. 20, 特許請 求の範囲、第2頁右上欄 (ファミリーなし)	1-5, 11, 13-15 16-20
X Y	JP 5-287125 A (日本ゼオン株式会社) 1993. 11. 02, 特許請求の範囲、 0007段落、0010段落、0011段落 (ファミリーなし)	1-5, 11-15 16-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 06. 2005

国際調査報告の発送日

19. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3347

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-117478 A (日本合成ゴム株式会社) 1993. 05. 14, 特許請求の範囲、0009-0011段落、0016段落 (ファミリーなし)	1-8, 10-15
Y		16-20
A		1-20
	WO 2001/023470 A1 (ダイキン工業株式会社) 2001. 04. 05, 特許請求の範囲 & EP 1243617 A1 & US 2004/0147676 A1	